

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-319139

(43)Date of publication of application : 12.12.1997

(51)Int.Cl.

G03G 9/087

G03G 9/09

G03G 9/08

(21)Application number : 08-109640

(71)Applicant : TOMOEGAWA PAPER CO LTD

(22)Date of filing : 30.04.1996

(72)Inventor : KUBOTA HIDEYUKI

(30)Priority

Priority number : 08 70537 Priority date : 26.03.1996 Priority country : JP

(54) ELECTROPHOTOGRAPHIC TONER

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain an electrophotographic toner fixable at a low fixing temp., causing no problem even on anti-offsetting property in practical use and excellent in fixing strength to transfer paper.

SOLUTION: This electrophotographic toner contains Fischer-Tropsch wax and a styrene-(meth)acrylic ester copolymer as a bonding resin and has at least two max. values in its gel permeation chromatogram. Mol.wt. at one of the max. values is $\geq 8 \times 10^5$ and that at the other is 3,000-10,000.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-319139

(43) 公開日 平成9年(1997)12月12日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 G	9/087		G 0 3 G	9/08
	9/09			3 2 5
	9/08			3 6 1
				3 6 5

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号	特願平8-109640	(71) 出願人	000153591
(22) 出願日	平成8年(1996)4月30日		株式会社巴川製紙所
(31) 優先権主張番号	特願平8-70537		東京都中央区京橋1丁目5番15号
(32) 優先日	平8(1996)3月26日	(72) 発明者	久保田 英之
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		静岡県静岡市用宗巴町3番1号 株式会社
			巴川製紙所化成品事業部内
		(74) 代理人	弁理士 志賀 正武 (外2名)

(54) 【発明の名称】 電子写真用トナー

(57) 【要約】

【目的】 本発明の目的は、低い定着温度で定着することができ、耐オフセット性においても実用上なんら問題を発生せず、転写紙への定着強度の優れた電子写真用トナーを提供すること。

【構成】 フィッシャートロブシュワックス、及び結着樹脂としてスチレン／（メタ）アクリル酸エステル共重合体を含有し、かつトナーのGPCに少なくとも2つの極大値を有し、その一方の極大値の分子量が 8×10^5 以上かつ他の一方の極大値の分子量が $3000 \sim 10000$ の範囲にあることを特徴とする電子写真用トナー。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 フィッシャートロブシュワックス、及び結着樹脂としてスチレン／（メタ）アクリル酸エステル共重合体を含有し、かつトナーのGPCに少なくとも2つの極大値を有し、その一方の極大値の分子量が 8×10^5 以上かつ他の一方の極大値の分子量が $3000 \sim 10000$ の範囲にあることを特徴とする電子写真用トナー。

【請求項2】 前記フィッシャートロブシュワックスの融点が $85 \sim 110^\circ\text{C}$ の範囲にあることを特徴とする請求項1記載の電子写真用トナー。

【請求項3】 前記フィッシャートロブシュワックスの 25°C における針入度が2以下であることを特徴とする請求項1記載の電子写真用トナー。

【請求項4】 トナーのGPCにおける極大値の分子量が 8×10^5 以上である高分子量体が20重量%以下であることを特徴とする請求項1記載の電子写真用トナー。

【請求項5】 前記フィッシャートロブシュワックスが天然ガスを原料に製造されていることを特徴とする請求項1記載の電子写真用トナー。

【請求項6】 フィッシャートロブシュワックスの存在下で重合された結着樹脂からなることを特徴とする請求項1記載の電子写真用トナー。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は電子写真用トナーに関し、特に熱ロール定着方式を採用している複写機又はプリンターに用いられる電子写真用トナーに関する。

【0002】

【従来の技術】近年、電子写真方式を用いた複写機及びプリンターはその普及が広まるにつれて、家庭への普及、および複写機又はプリンターの多機能化を主な目的とした低エネルギー化（消費電力の削減）、印刷機と複写機との境に位置するいわゆるグレイエリアへの普及を目的とした高速化が望まれ、あるいは機械コストを下げるために熱定着ロールの簡素化を図る、例えば低ロール圧力化が望まれている。また、複写機の高級化にともない両面コピー機能や原稿自動送り装置の搭載された複写機が広く普及されてきたため、複写機及びプリンターに用いられる電子写真用トナーには定着温度が低く、耐オフセット性に優れ、かつ両面コピー時の汚れや原稿自動送り装置における汚れの発生を防止するため、転写紙への定着強度の優れた電子写真用トナーが要求されている。

【0003】上記要求に対して、結着樹脂の分子量や分子量分布を改良した電子写真用トナーなどが提案されている。具体的には、結着樹脂を低分子量化し、定着温度を低くしようとする試みがなされていた。しかしながら、低分子量化することにより融点を低下したが、同時

に粘度も低下したため、熱定着ロールに高温オフセット現象が発生するという問題が生じていた。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】このオフセット現象の発生を防ぐため、該結着樹脂の分子量分布の低分子量領域と高分子量領域とを広くしたり、あるいは高分子部分を架橋させたりする方法が採用されている。しかしながら、これらの方法で高温オフセット現象を防止すると低温定着性が悪化するため、転写紙へのアンカー効果を期待して、結着樹脂のガラス転移温度を下げざるを得なかった。ガラス転移温度を下げると、トナーの溶融開始温度も下がってしまい、室温付近でトナーが溶融し始め、保存性が損なわれてしまうという新たな問題が生じていた。また、結着樹脂中の分子量分布を制御する方法によれば従来の製造方法では、高分子量体の極大分子量を 8×10^5 以上とすることは困難であった。具体的には、例えばスチレン／（メタ）アクリル酸エステル共重合体を溶液重合で、またポリエステル樹脂を縮重合で、分子量が 8×10^5 以上の高分子量体を得ようとする、と、ゲル化が生じて重合操作に重大な障害が生じ、また得られた該高分子量体をトナーに配合すると、低温定着性に支障をきたし問題を生ずるものであった。このため低温定着性と耐オフセット性とのバランスを考慮すると、トナー中の高分子量体比率を25～50%程度とせざるを得なかった。したがって、このような高分子量体比率が高い樹脂は溶融粘度が高くならざるを得なかった。

【0005】また、オフセット現象を防ぐため低分子量ポリプロピレン等の離型剤を含有させる方法も採用されていた。しかしながら、従来市販されている低分子量ポリプロピレンは融点が $135 \sim 145^\circ\text{C}$ であり、該低分子量ポリプロピレンをトナー中に含有して低い定着温度で定着させた場合は、オフセット現象を防ぐ効果が十分に得られずオフセットが発生し、かつトナーの融点が高くなるため、転写紙への十分な定着強度を得ることができないという問題があった。

【0006】また、上記離型剤の他に石炭を原料とするフィッシャートロブシュワックスをトナーに配合することが特開昭61-273554号公報において開示されている。フィッシャートロブシュワックスは高離型性を有するため、オフセット現象の発生を防ぐことができる。しかし、該ワックスは従来より使用されているポリプロピレンワックスより低融点であるため従来から使用されている結着樹脂、例えば先に説明した従来から使用されている高分子量体比率の高い樹脂にそのまま添加すると、フィッシャートロブシュワックスと結着樹脂との溶融粘度差が大きいために、容易に分散しなかった。また、高シェアをかけて混練し、好ましい分散性を得ようすると、樹脂の高分子量体が切断され、樹脂の溶融粘度が低下し、耐高温オフセット性が悪化するという不都

合が生じた。

【0007】本発明は上記事情に鑑みてなされたものであり、樹脂の高分子量体の極大値分子量を 8×10^5 以上とすることで、トナーにおける高分子量体比率を下げることを可能にし、これによってフィッシャートロブシュワックスと、結着樹脂との溶融粘度差を低減せしめ、結着樹脂中にフィッシャートロブシュワックスを良好に分散させた。つまり、従来より低温での混練が不可能であった結着樹脂と、フィッシャートロブシュワックスとの混練を可能にすることにより、低い定着温度で定着することができ、非オフセット性においても実用上なら問題を発生せず、転写紙への定着強度の優れた電子写真用トナーを提供するものである。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明は、フィッシャートロブシュワックスを含有し、結着剤としてスチレン／アクリル酸エステルまたはスチレン／メタアクリル酸エステルを含有し、かつトナーのゲルパーミュエーションクロマトグラフィーに少なくとも2つの極大値を有し、その一方の極大値の分子量が 8×10^5 以上かつ他の一つの極大値の分子量が3000～10000であることを特徴とする電子写真用トナーにより上記目的を達成した。

【0009】以下、本発明を詳細に説明する。本発明の電子写真用トナーは、上記特性を有するフィッシャートロブシュワックスと、結着樹脂と、その他の添加剤とから構成されている。まず上記フィッシャートロブシュワックスについて説明する。フィッシャートロブシュワックスは、石炭から得られる、水性ガスまたは天然ガスを原料として、フィッシャートロブシュ法により製造されたものである。より具体的には、一酸化炭素の触媒水素化により合成されたワックス状炭化水素である。そして構造的にはメチル分岐の少ない直鎖状のパラフィン系ワックスである。

【0010】フィッシャートロブシュワックスは、従来より離型剤として使用されているポリプロピレンワックスと比較すると、低融点であるため低温定着性に優れている。特に天然ガスを原料とするフィッシャートロブシュワックスは、石炭から水性ガスを取り出す工程が必要ないためトナーを安価に供給できる利点を有する。

【0011】このような天然ガスを原料とするフィッシャートロブシュワックスとしては、シェル・MDS社製の商品名：FT-100、FT-0050、FT-0070、FT-0165、FT-1155、およびFT-60S等を、石炭を原料とするフィッシャートロブシュワックスとしてはサゾール社から上市されているH1、H2、およびC-105等を例示できる。

【0012】また、フィッシャートロブシュワックスは、JIS K-2235で測定した25℃における針入度が2以下であることが好ましい。針入度が2より大

きいと、トナー化した際に流動性が悪くなりやすく、保存安定性及びキャリア粒子等との摩擦帯電性に問題が生じやすいため好ましくない。また、フィッシャートロブシュワックスは、示差走査熱量分析計（以下、DSCと略す）による融点が85～110℃であるものが好ましい。融点が85℃より低いものは、トナーの保存安定性に問題が生じやすく、また流動性が悪くなりやすい。一方、110℃より高いとトナーの溶融粘度を下げる効果が少ないためトナーの低温定着性が得がなくなるため好ましくない。

【0013】次に本発明の電子写真用トナーを構成する天然ガスを原料とするフィッシャートロブシュワックス以外の材料、すなわち結着樹脂、着色剤等について説明する。本発明に使用される結着樹脂は、スチレン／アクリル酸エステル共重合体樹脂、スチレンーメタアクリル酸エステル共重合体樹脂を必須の構成とする。本発明に適用される重合性単量体としては、スチレンの他に、*o*-メチルスチレン、*m*-メチルスチレン、*p*-メチルスチレン、 α -メチルスチレン、*p*-エチルスチレン、2,4-ジメチルスチレン、*p*-*n*-ブチルスチレン、*p*-*n*-ヘキシルスチレン、*p*-*n*-オクチルスチレン、*p*-メトキシスチレン、*p*-フェニルスチレン、および*p*-クロルスチレン等がある。アクリル酸エステル単量体、またはメタクリル酸エステル単量体の例としては、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸*n*-ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸*n*-オクチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸*n*-ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸*n*-オクチル、などのアクリル酸またはメタクリル酸のアルキルエステルの他、アクリル酸2-クロロエチル、アクリル酸フェニル、 α -クロロアクリル酸メチル、アクリル酸2-ヒドロキシエチル、アクリル酸2-ヒドロキシプロピル、アクリル酸2-ヒドロキシブチル、アクリル酸グリシジル、メタクリル酸フェニル、メタクリル酸ジメチルアミノエチル、メタクリル酸ジエチルアミノエチル、メタクリル酸2-ヒドロキシエチル、メタクリル酸2-ヒドロキシプロピル、メタクリル酸-2-ヒドロキシブチル、メタクリル酸グリシジル、ビスグリシジルメタクリレート、およびポリエチレングリコールジメタクリレートなどを挙げることができる。その中でも、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸*n*-ブチル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸*n*-ブチルなどが特に好ましく用いられる。

【0014】本発明の電子写真用トナーでは、上記スチレン／（メタ）アクリル酸エステル共重合体以外に、全結着樹脂に対して50重量%以下を目安に、下記高分子量分布を有する樹脂を併用することができる。例えば、ポリスチレン樹脂、ポリアクリル酸エステル樹脂、ポリ

10

20

30

40

50

塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、フェノール樹脂、及びエポキシ樹脂等を併用することができる。

【0015】結着樹脂のGPCには少なくとも2つの極大値を有することが好ましい。そのうちの一つの極大値の分子量は3000~10000の範囲にあることが好ましい。3000未満では樹脂強度が低くなり、脆く過粉碎されやすいため好ましくない。また10000より大きいとトナーの溶融開始温度が高くなり低温定着性が悪化するため好ましくない。他の一つの極大値は 8×10^5 以上が好ましい。 8×10^5 以上という従来の値と比較して大きな極大値を有する樹脂によれば高分子量比率を下げることで、これによって本願発明の目的を達成できるからである。また、極大値の分子量が 8×10^5 以上であるの高分子量体は、トナーの総重量に対して20%以下の割合で含有されていることが好ましい。高分子量体比率を20%以下にすることで結着樹脂の溶融粘度を下げ、フィッシャートロブシュワックスの溶融粘度の差を低減することができ、これによって結着樹脂にフィッシャートロブシュワックスを充分分散できるからである。トナーの主成分は結着樹脂であるため、結着樹脂の分子量を制御すると、直接的にトナーの分子量が影響を受ける。したがって、上記範囲に結着樹脂の分子量を制御すると、トナーの分子量を、一方を 8×10^5 以上とし、他の一方の極大値を3000~10000の範囲に制御することができる。

【0016】着色剤として、カーボンブラック、ニグロシン染料、アニリンブルー、カルコオイルブルー、クロムイエロー、ウルトラマリブルー、デュボンオイルレッド、キノリンイエロー、メチレンブルークロライド、フタロシアニンブルー、マラカイトグリーンオキサレートおよびこれらの混合物などを挙げることができる。これらの着色剤は、十分な濃度の可視像が形成されるに十分な割合で含有されることが必要であり、通常結着樹脂100重量部に対して1~20重量部程度の割合とされる。さらにまた、その他の添加剤としては、モノアゾ含金染料、ニグロシン染料、トリフェニルメタン化合物、4級アンモニウム塩化合物、および樹脂系帯電制御剤等の帯電制御剤、シリカ、アルミナ、および酸化チタン等の流動性向上剤を挙げることができる。

【0017】以下、本発明の電子写真用トナーの製造方法、特に先に説明した少なくとも2つの極大値を有する樹脂の製造方法について説明する。本発明でいう、少なくとも2つの極大値を有する樹脂の製法は後述の合成例1~4に示すとおりである。なお、合成例1においてはフィッシャートロブシュワックスの存在下にて重合が行われているが、該ワックスは重合時に共存させることなく、合成例2以下に示すとおり、熱溶融混練時に配合してもよい。但し、該ワックスの結着樹脂への分散性を向上させるためには、後記合成例のごとく、結着樹脂の重合時に共存させたほうが好ましい。ワックスの共存下に

て重合することにより、ワックスの分散が向上しトナー粉碎時の脱落がなくなり、非オフセット幅を広く維持できる。

【0018】本発明の電子写真用トナーは、前記のごときフィッシャートロブシュワックス、結着樹脂、および着色剤に、その他のトナー成分、例えば電荷制御剤、離型剤、磁性体等を適宜分散含有せしめたものを、エクストルーダー等で熱溶融混練した後、ジェットミル等で粉碎し、その平均粒子径を $5 \sim 20 \mu\text{m}$ の範囲に分級することにより得られる。また、このようにして得られる粒子にシリカ微粉体等よりなる流動性向上剤を添加混合して電子写真用トナーを構成してもよい。本発明の電子写真用トナーは、鉄粉、フェライト、造粒マグネタイト、または磁性粉を含有する樹脂微粉末等よりなるキャリアと混合されて二成分現像剤、またはキャリアと混合をせず、一成分用現像剤として使用することもできる。

【0019】なお、本願明細書において「融点」とは、下記条件下のDSCの吸収熱量のピーク温度を意味する。その条件はセイコー電子工業社SSC-5200を用い、 $20 \sim 150^\circ\text{C}$ の間を $10^\circ\text{C}/\text{分}$ の割合で昇温させ、次に 150°C から 20°C に急冷させる過程を2回繰り返し2回目の吸収熱量を測定するものである。また、「分子量」とは、下記条件下でのGPCの測定値を意味する。その測定条件とは、カラム温度： 40°C 、溶剤：テトラヒドロフラン、流速： $1 \text{ ml}/\text{分}$ 、試料濃度： $0.2 \text{ wt}\%$ 、試料量： $100 \mu\text{l}$ 、カラム：KF-80Mを2本及びKF-802.5 (Shodex社製)である。

【0020】

【実施例】以下、実施例に基づき本発明を説明する。なお、実施例において「部」とは「重量部」を示す。

<合成例1>

高分子量体の重合：

(油相の調製) スチレン70重量部とアクリル酸n-ブチル30重量部とからなる混合物に、2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル) 0.5重量部(重合開始剤)を添加して混合した。

(水相の調製) イオン交換水200重量部と第三リン酸カルシウム10重量部とからなる混合物に、ドデシルスルホン酸ナトリウム0.04重量部を添加した後、攪拌することにより水相を調製した。前記油相と水相とをセパブルフラスコに加え、室温で高速攪拌機を用いて300rpmで1分間攪拌することにより懸濁させた。かかる懸濁液を 60°C で7時間、 80°C で2時間、更に 90°C で1時間加熱して含まれる重合性単量体を重合させた。次に懸濁液を室温まで冷却した後、重合粒子を濾別、乾燥してまず高分子量樹脂を得た。本樹脂のGPCにおける極大値は 1.2×10^6 であった。スチレン/アクリル酸エステル樹脂の合成：前記工程において得られた高分子量樹脂15重量部と天然ガス系フィッシ

ヤートロブシュワックス FT-100 (シェル・MDS 社製: 融点 91°C、針入度: 1) 6 部とキシレン 100 部とをフラスコに投入して溶解した。このフラスコ内を窒素ガスで置換した後、キシレンの沸点まで加熱した。キシレンの還流が起きた状態で攪拌しながら、スチレン 67 部と、アクリル酸 n-ブチル 12 部と過酸化ベンゾイル (重合開始剤) 3 部との混合液を 2 時間かけて滴下し、溶液重合を行った。滴下終了後、キシレンの還流下で攪拌しながら 1 時間かけて熟成を行い、GPC における分子量の極大値が 8000 と 1.2×10^6 とにあり、高分子量体比率が 15% である本合成例のスチレン/アクリル酸エステル共重合樹脂を得た。

【0021】<合成例 2>

高分子量体の重合:

(油相の調製) スチレン 73 重量部とアクリル酸 n-ブチル 27 重量部とからなる混合物に、2, 2'-アゾビス (2, 4-ジメチルバレロニトリル) 0.5 重量部 (重合開始剤) を添加して混合した。

(水相の調製) イオン交換水 200 重量部と第三燐酸カルシウム 10 重量部とからなる混合物に、ドデシルスルホン酸ナトリウム 0.04 重量部を添加した後、攪拌することにより水相を調製した。前記油相と水相とをセパラブルフラスコに加え、室温で高速攪拌機を用いて 300 rpm で 1 分間攪拌することにより懸濁させた。かかる懸濁液を 60°C で 7 時間、80°C で 2 時間、更に 90°C で 1 時間加熱することにより含まれる重合性単量体を重合させた。次に懸濁液を室温まで冷却した後、重合粒子を濾別、乾燥してまず高分子量樹脂を得た。本樹脂の GPC における極大値は 1.0×10^6 であった。

スチレン/アクリル酸エステル樹脂の重合: 前記工程において得られた高分子量樹脂 20 重量部とキシレン 100 重量部とをフラスコに投入して溶解した。このフラスコ内を窒素ガスで置換した後、キシレンの沸点まで加熱した。キシレンの還流が起きた状態で攪拌しながら、スチレン 68 部とアクリル酸 n-ブチル 12 部と過酸化ベンゾイル (重合開始剤) 3.3 部とからなる混合液を 2 時間かけて滴下し、溶液重合を行った。滴下終了後、キシレンの還流下で攪拌しながら 1 時間かけて熟成を行い、GPC における分子量の極大値が 6000 と 1.0×10^6 とにあり、高分子量体比率が 20% である本合成例のスチレン/アクリル酸エステル共重合樹脂を得た。

【0022】<合成例 3>

高分子量体の重合:

(油相の調製) スチレン 70 重量部とアクリル酸 n-ブチル 30 重量部とからなる混合物に、2, 2'-アゾビス (2, 4-ジメチルバレロニトリル) 0.5 重量部 (重合開始剤) を添加して混合した。

(水相の調製) イオン交換水 200 重量部と第三燐酸カルシウム 10 重量部とからなる混合物に、ドデシルスル

ホン酸ナトリウム 0.04 重量部を添加した後、攪拌することにより水相を調製した。前記油相と水相とをセパラブルフラスコに加え、室温で高速攪拌機を用いて 300 rpm で 1 分間攪拌することにより懸濁させた。かかる懸濁液を 60°C で 7 時間、80°C で 2 時間、更に 90°C で 1 時間加熱することにより含まれる重合性単量体を重合させた。次に懸濁液を室温まで冷却した後、重合粒子を濾別、乾燥してまず高分子量樹脂を得た。本樹脂の GPC における極大値は 1.2×10^6 であった。

10 スチレン/アクリル酸エステル樹脂の重合: 前記工程において得られた高分子量樹脂 15 重量部とキシレン 100 重量部とをフラスコに投入して溶解した。このフラスコ内を窒素ガスで置換した後、キシレンの沸点まで加熱した。キシレンの還流が起きた状態で攪拌しながら、スチレン 72 部とアクリル酸 n-ブチル 13 部と過酸化ベンゾイル (重合開始剤) 3.3 部とからなる混合液を 2 時間かけて滴下し、溶液重合を行った。滴下終了後、キシレンの還流下で攪拌しながら 1 時間かけて熟成を行い、GPC における分子量の極大値が 6000 と 1.2×10^6 とにあり、高分子量体比率が 15% である本合成例のスチレン/アクリル酸エステル共重合樹脂を得た。

【0023】<合成例 4>

高分子量体の重合:

(油相の調製) スチレン 70 重量部とアクリル酸 n-ブチル 30 重量部とからなる混合物に、2, 2'-アゾビス (2, 4-ジメチルバレロニトリル) 0.4 重量部 (重合開始剤) を添加して混合した。

30 (水相の調製) イオン交換水 200 重量部と第三燐酸カルシウム 10 重量部とからなる混合物に、ドデシルスルホン酸ナトリウム 0.04 重量部を添加した後、攪拌することにより水相を調製した。前記油相と水相とをセパラブルフラスコに加え、室温で高速攪拌機を用いて 300 rpm で 1 分間攪拌することにより懸濁させた。かかる懸濁液を 60°C で 8 時間、80°C で 2 時間、更に 90°C で 1 時間加熱することにより含まれる重合性単量体を重合させた。次に懸濁液を室温まで冷却した後、重合粒子を濾別、乾燥してまず高分子量樹脂を得た。本樹脂の GPC における極大値は 2.0×10^6 であった。

40 スチレン/アクリル酸エステル樹脂の重合: 前記により得られた高分子量樹脂 13 重量部とキシレン 100 重量部をフラスコに投入し、溶解した。このフラスコ内を窒素ガスで置換した後、キシレンの沸点まで加熱した。キシレンの還流が起きた状態で攪拌しながら、スチレン 73.5 部とアクリル酸 n-ブチル 13.5 部と過酸化ベンゾイル (重合開始剤) 3.3 部とからなる混合液を 2 時間かけて滴下し、溶液重合を行った。滴下終了後、キシレンの還流下で攪拌しながら 1 時間かけて熟成を行い、GPC における分子量の極大値が 5000 と 2.0×10^6 とにあり、高分子量体比率が 13% である本合

成例のスチレン／アクリル酸エステル共重合樹脂を得た。

＊【0024】実施例1

＊

合成例1で得られたスチレン／アクリル酸エステル共重合樹脂 100部
 (GPCにおける極大値分子量: 8000と 1.2×10^6 、
 高分子量比率: 15%)
 クロム合金染料 1.5部
 (オリエント化学工業社製 商品名: ポントロンS-34)
 カーボンブラック 7.5部
 (三菱化学社製 商品名: MA-100)

上記の配合比からなる原料をスーパーミキサーで混合し、二軸混練機で熱溶融混練後(設定温度 110°C)、ジェットミルで粉碎し、その後乾式気流分級機で分級して平均粒子径が $10\mu\text{m}$ の粒子を得た。そして、該粒子100部と疎水性シリカ(キャボット社製 商品名: キヤボシルTS-530) 0.3部とをヘンシェルミキサ

※一内で1分間攪拌し、該粒子の表面に疎水性シリカを付着させ本実施例の電子写真用トナーを得た。このトナーのGPCにおける極大値分子量は8000と 9×10^5 、高分子量比率は15%であった。

【0025】実施例2

合成例2で得られたスチレン／アクリル酸エステル共重合樹脂 94部
 (GPCにおける極大値分子量: 6000と 1.0×10^6 、
 高分子量比率: 20%)
 クロム合金染料 1.5部
 (オリエント化学工業社製 商品名: ポントロンS-34)
 カーボンブラック 7.5部
 (三菱化学社製 商品名: MA-100)
 天然ガス系フィッシュアトロブシュワックス 6部
 (シェル・MDS社製、商品名: FT-100、融点: 91°C 、
 針入度: 1)

上記の配合比からなる原料をスーパーミキサーで混合し、二軸混練機で熱溶融混練後(設定温度 110°C)、ジェットミルで粉碎し、その後乾式気流分級機で分級して平均粒子径が $10\mu\text{m}$ の粒子を得た。そして、該粒子100部と疎水性シリカ(キャボット社製 商品名: キヤボシルTS-530) 0.3部とをヘンシェルミキサ

★一内で1分間攪拌し、該粒子の表面に疎水性シリカを付着させ本実施例の電子写真用トナーを得た。このトナーのGPCにおける極大値分子量は6000と 8×10^5 、高分子量比率は20%であった。

【0026】実施例3

合成例3で得られたスチレン／アクリル酸エステル共重合樹脂 94部
 (GPCにおける極大値分子量: 6000と 1.2×10^6 、
 高分子量比率: 15%)
 クロム合金染料 1.5部
 (オリエント化学工業社製 商品名: ポントロンS-34)
 カーボンブラック 7.5部
 (三菱化学社製 商品名: MA-100)
 天然ガス系フィッシュアトロブシュワックス 6部
 (シェル・MDS社製、商品名: FT-100、融点: 91°C 、
 針入度: 1)

上記の配合比からなる原料をスーパーミキサーで混合し、二軸混練機で熱溶融混練後(設定温度 110°C)、ジェットミルで粉碎し、その後乾式気流分級機で分級して平均粒子径が $10\mu\text{m}$ の粒子を得た。そして、該粒子100部と疎水性シリカ(キャボット社製 商品名: キヤボシルTS-530) 0.3部とをヘンシェルミキサ

一内で1分間攪拌し、該粒子の表面に疎水性シリカを付着させ本実施例の電子写真用トナーを得た。このトナーのGPCにおける極大値分子量は6000と 9×10^5 、高分子量比率は15%であった。

【0027】実施例4

11

12

- 合成例3で得られたスチレン／アクリル酸エステル共重合体樹脂 94部
 (GPCにおける極大値分子量: 5000 と 2×10^6 、
 高分子量体比率: 13%)
- クロム含金属染料 1. 5部
 (オリエント化学工業社製 商品名: ポントロンS-34)
- カーボンブラック 7. 5部
 (三菱化学社製 商品名: MA-100)
- 天然ガス系フィッシャートロブシュワックス 6部
 (シェル・MDS社製、商品名: FT-100、融点: 91°C 、
 針入度1)

上記の配合比からなる原料をスーパーミキサーで混合し、二軸混練機で熱溶融混練後(設定温度 110°C)、ジェットミルで粉碎し、その後乾式気流分級機で分級して平均粒子径が $10\mu\text{m}$ の粒子を得た。そして、該粒子100部と疎水性シリカ(キャボット社製 商品名: キャボシルTS-530)0.3部とをヘンシェルミキサ*

*一内で1分間攪拌し、該粒子の表面に疎水性シリカを付着させ本実施例の電子写真用トナーを得た。このトナーのGPCにおける極大値分子量は 5000 と 1.3×10^6 、高分子量体比率は13%であった。
 【0028】実施例5

- 合成例3で得られたスチレン／アクリル酸エステル共重合体樹脂 94部
 (GPCにおける極大値分子量: 6000 と 1.2×10^6 、
 高分子量体比率: 15%)
- クロム含金属染料 1. 5部
 (オリエント化学工業社製 商品名: ポントロンS-34)
- カーボンブラック 7. 5部
 (三菱化学社製 商品名: MA-100)
- 石炭系フィッシャートロブシュワックス 6部
 (サノール社製、商品名: C-105、融点: 105°C 、針入度: 1)

上記の配合比からなる原料をスーパーミキサーで混合し、二軸混練機で熱溶融混練後(設定温度 110°C)、ジェットミルで粉碎し、その後乾式気流分級機で分級して平均粒子径が $10\mu\text{m}$ の粒子を得た。そして、該粒子100部と疎水性シリカ(キャボット社製 商品名: キャボシルTS-530)0.3部とをヘンシェルミキサー内で1分間攪拌し、該粒子の表面に疎水性シリカを付着させ本実施例の電子写真用トナーを得た。このトナーのGPCにおける極大値分子量は 6000 と 9×10^5 、高分子量体比率は15%であった。

【0029】比較例1

実施例1のスチレン／アクリル酸エステル共重合体樹脂の代わりに、GPC極大値分子量が 10000 と 5×10^5 、高分子量体比率40%の樹脂(日本カーバイド工業社製 商品名: NC-7134V)を使用した以外は、実施例1と同様にして比較用の電子写真用トナーを得た。このトナーのGPCにおける極大値分子量は 10000 と 5×10^5 、高分子量体比率は40%であった。

【0030】比較例2

実施例1のスチレン／アクリル酸エステル共重合体樹脂の代わりに、GPC極大値分子量が 13000 のみに存在する架橋樹脂(日本カーバイド工業社製 商品名: NC-6532)を使用した以外は、実施例1と同様にして比較用の電子写真用トナーを得た。このトナーのGPCにおける極大値分子量は 13000 であり、ゲル分は

50%であった。

【0031】比較例3

実施例3の天然ガス系フィッシャートロブシュワックスの代わりに、ポリプロピレンワックス(三洋化成社ビスコール550P: 融点 145°C)6部を使用した以外は、実施例1と同様にして比較用の電子写真用トナーを得た。このトナーのGPCにおける極大値分子量は 6000 と 9×10^5 、高分子量体比率は15%であった。

【0032】次に前記実施例及び比較例で得られた各電子写真用トナーについて下記の項目の試験をおこなった。

(1) 非オフセット温度領域及び非オフセット温度幅
 まず、各電子写真用トナー4部とノンコートフェライトキャリア(パウダーテック社製 商品名: FL-1020)96部とを混合して二成分系現像剤を作製した。次に該現像剤を使用して市販の複写機(シャープ社製 商品名: SF-9800)によりA4の転写紙に縦2cm、横5cmの帯状の未定着画像を複数作製した。ついで、表層がテフロンで形成された熱定着ロールと、表層がシリコンゴムで形成された圧力定着ロールとが対になって回転する定着機をロール圧力が $1\text{Kg}/\text{cm}^2$ 及びロールスピードが $50\text{mm}/\text{sec}$ になるように調節し、該熱定着ロールの表面温度を段階的に変化させて、各表面温度において上記未定着画像を有した転写紙のトナー像の定着をおこなった。この時余白部分にトナー汚

れが生じるか否かの観察をおこない、汚れが生じない温度領域を非オフセット温度領域とした。また、非オフセット温度領域の最大値と最小値の差を非オフセット温度幅とした。

【0033】(2) 定着強度

前記定着機の熱定着ロールの表面温度を130℃に設定し、前記未定着画像が形成された転写紙のトナー像の定着をおこなった。そして、形成された定着画像の画像濃度を反射濃度計(マクベス社製、商品名:RD-91

4)を使用して測定した後、該定着画像に対して綿パッドによる摺擦を施し、ついで同様にして画像濃度を測定した。得られた測定値から下記式によって定着強度を算出し低エネルギー定着性の指標とした。

*

表1

	非オフセット 温度領域(℃)	非オフセット 温度幅(℃)	定着強度 (%)	流動性 (g/cm ³)	保 存 安定性
実施例1	115~200	85	83	0.36	○
実施例2	115~200	85	80	0.36	○
実施例3	115~200	85	82	0.36	○
実施例4	110~200	90	88	0.36	○
実施例5	115~200	85	81	0.36	○
比較例1	125~200	75	56	0.34	○
比較例2	130~190	60	47	0.33	○
比較例3	120~200	80	75	0.35	○

【0036】表1の試験結果から明らかなように、本発明の電子写真用トナーの非オフセット温度領域は低温度から高温までオフセットが発生せず、その温度幅も85~90℃という実用上十分な範囲を維持していることが確認された。また、定着温度130℃における定着強度が80%以上あり実用上十分な定着強度を有するため、自動原稿送り装置等に使用しても実用上問題がないことが確認された。これに対して、比較例1、2、3は低温側非オフセット温度が高い。さらに比較例1、2は定着温度130℃における定着強度が60%以下という低いものである。比較例1、2は見掛け密度が低く、トナー中のワックス分散が良好でないため流動性が劣ることが確認された。

【0037】(5) 摩擦帯電量および画像濃度

前項(1)における実施例の各現像剤を使用して市販の

*定着強度(%)=(摺擦後の定着画像の画像濃度/摺擦前の定着画像の画像濃度)×100

上記項目の試験結果及び電子写真用トナーの溶融開始温度の測定結果を表1に示す。

【0034】(3) 流動性

トナーの流動性を表す指標としてJIS K5101に準じて見掛け密度を測定した。

(4) 保存安定性

トナー20gを容積150ccのポリエチレン製ボトルに入れ、50℃の恒温槽で24時間保管した。室温に放冷後、トナーをボトルから取り出し状態を観察した。

【0035】

複写機(東芝社製 商品名:BD-3810)で5000枚までの連続コピー試験をおこなった結果、実施例1~実施例3の全てにおいて、摩擦帯電量が初期から5000枚までの間を-24μc/gから-27μc/gの値で推移し、画像濃度も初期から5000枚までの間を1.42から1.39までの値を推移するもので実用上問題のないことが確認された。なお、連続コピーした原稿は黒色部が6%のA4のものであり、摩擦帯電量の測定には東芝ケミカル社製のブローオフ摩擦帯電量測定装置TB-200を使用し、画像濃度の測定にはマクベス社製の反射濃度計RD-914を、そしてカブリの測定には日本電色社色差計Z-1001DPを使用した。その結果を下記表2に示す。

【0038】

表2

	画像濃度		カブリ		摩擦帯電量	
	初期	5000枚	初期	5000枚	初期	5000枚
実施例1	1.41	1.39	0.44	0.54	-24.4	-26.2
実施例2	1.40	1.41	0.39	0.48	-24.8	-26.5
実施例3	1.42	1.41	0.42	0.55	-24.2	-25.8
実施例4	1.42	1.40	0.45	0.57	-24.0	-26.4
実施例5	1.41	1.40	0.42	0.56	-24.4	-26.5

【0039】

【発明の効果】本発明の電子写真用トナーは、十分な非オフセット温度領域を維持し低い温度で定着することができ、かつ定着強度に優れていると共に十分な画像濃度を多数枚得ることができるという効果を奏する。したが

って、本発明の電子写真用トナーを複写機あるいはプリンター等に適用した場合、消費電力を削減することができ、低ロール圧力化による機械コストの低減、複写速度の高速化等の効果を奏する。